



Artigo

Análise das propriedades estruturais e elásticas do composto Al_2TiO_5 utilizando cálculos de primeiros princípios

Arthur Domingos Mesquita de Moraes ^[1], Subenia Karine de Medeiros ^[2]

^[1] Universidade Federal Rural do Semi-árido; arthurdomingos28@gmail.com

^[2] Universidade Federal Rural do Semi-árido; subenia@ufersa.edu.br

Recebido: 14/06/2019;

Aceito: 22/09/2019;

Publicado: 07/10/2019.

Resumo: A engenharia mecânica vem se desenvolvendo nas mais diversas áreas sobretudo no âmbito da ciência dos materiais e nos processos de produção. Um dos processos mais utilizados pela indústria é o processo de fundição, que faz uso de um molde para fabricar as peças que serão usadas nas mais diversas áreas, sendo o Titanato de Alumínio um material muito propenso para constituir tal molde. No presente trabalho serão calculados os parâmetros de rede, as constantes elásticas e parâmetros vibracionais do Titanato de Alumínio (Al_2TiO_5) utilizando os cálculos de primeiros princípios. Para isso será utilizado o software Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP), que calcula tais propriedades a partir da função de onda, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com as aproximações de densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA). Estudos preliminares constataram que quando utilizada a aproximação LDA com energia de 500 eV os parâmetros estruturais não diferem mais que 1,5% dos valores experimentais. Os resultados para as constantes elásticas, coeficientes matriciais e módulo de Bulk mostraram que o material é mecanicamente estável, o que justifica seu uso na indústria.

Palavras-chave: titanato de alumínio (Al_2TiO_5). primeiros princípios. constantes elásticas. parâmetros de rede. teoria do funcional da densidade.

1. INTRODUÇÃO

A engenharia mecânica tem uma ampla área de atuação, uma das principais é a dos processos de produção, que visam a obtenção de peças para as mais diversas áreas da indústria, como: a automotiva, naval, aeronáutica entre outras. Um dos processos mais usados é a fundição, onde o metal fundido e então lingotado na cavidade de um molde e após ser resfriado e solidificado, o molde é quebrado e a peça toma a forma desse molde. Tal processo é amplamente usado devido a sua rapidez, simplicidade e por poder gerar peças com formas complexas e com uma boa qualidade superficial e tolerância. Para que a peça tenha as melhores características possíveis, o molde não pode apresentar trincas, reagir com o metal ou deformar, fazendo das cerâmicas o material ideal para constituir esses moldes.

Os materiais cerâmicos podem ser formados de elementos metálicos e não metálicos, possuem ligações de caráter misto, ou seja, ligações iônicas-covalentes, tendo predominância as ligações iônicas. Por causa dessa predominância, as cerâmicas apresentam alto ponto de fusão e ebulição, baixa resistência mecânica, são duras e possuem uma baixa condução elétrica e térmica. Tais características fazem das cerâmicas um material indispensável, tanto para o cotidiano das pessoas, pelo uso de canecas de porcelana, painéis de barro, tijolos entre outros, quanto para a indústria como a produção de pastilhas de freios, utilizadas no isolamento térmico de automóveis e outras tantas aplicações. Assim, o desenvolvimento do estudo dessa área se torna essencial.

O Titanato de Alumínio (Al_2TiO_5) é um componente empregado na indústria, principalmente na forma de placas cerâmica, principalmente devido a sua baixa condutividade térmica. O alumínio e o titânio, principais componentes desse cristal, são usados em inúmeras aplicações, principalmente por causa das suas propriedades de resistência à corrosão, à fratura e pela sua capacidade de suportar grandes variações de temperaturas sem

que haja deformação ou mudanças em suas propriedades, sejam essas propriedades macroscópicas ou microscópicas, e também, por ter uma baixa reatividade com os metais, portanto esse material vem se tornando uma excelente alternativa para a indústria, sobretudo como uma forma de desenvolver os processos de fabricação, tornando processos, como a fundição, mais eficientes, uma vez que o material não irá deformar quando é aquecido devido a sua baixa condutividade e não afetará as propriedades do metal lingotado, uma vez que possui uma baixa reatividade.

Com o avanço da ciência computacional e com os estudos mais aprofundados na física quântica, principalmente no que diz respeito ao estudo da estrutura dos compostos, houve um avanço na área da ciência dos materiais, onde propriedades que eram impossíveis de serem obtidas computacionalmente, ou cujo custo e dificuldade de serem simuladas era muito alto, passaram a ser estimadas com uma maior facilidade e com uma relativa redução do custo computacional.

Com a finalidade de se analisar as características de um cristal, os cálculos de primeiros princípios, ou cálculos *ab-initio*, vêm sendo amplamente usados, sobretudo quando se deseja estimar as propriedades microscópicas dos materiais. A mecânica quântica vale-se de tais princípios para definir o estado físico de um sistema por meio das funções de onda, que incorporam todas as informações que podem ser extraídas de tais compostos. Assim, por meio da definição desses princípios, através da mecânica quântica, e com o auxílio computacional para a realização dos cálculos, é possível determinar todos os atributos de um átomo, molécula ou sólido e em seguida comparar com os resultados obtidos empiricamente ou experimentalmente. De acordo com Morgon e Custodio (1994), a grande utilidade da metodologia do funcional da densidade está no ganho de velocidade e memória computacional, o que torna o processo de investigação mais otimizado [1].

Entretendo, os cálculos envolvendo primeiros princípios são extremamente complexos, pois a metodologia usada pela física e a química computacional vale-se da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que possibilita uma maior velocidade na realização dos cálculos e um menor gasto computacional. Tal teoria tem a sua fundamentação na densidade eletrônica que, como foi demonstrado por Hohenberg & Kohn (1964), possui toda a informação contida em uma função de onda de inúmeros elétrons [2].

Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo analisar as propriedades estruturais e elásticas do Titanato de Alumínio visando definir as suas propriedades, tanto estruturais quanto elásticas, e assim estimando o seu melhor uso para a engenharia, principalmente na parte de processos de fabricação, no que diz respeito aos processos a quente. Assim, podendo entregar materiais com uma boa qualidade, baratear o processo e fornecer produtos mais baratos para os consumidores.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Equação de Schrodinger e a Função de Onda

A mecânica quântica teve seu início com os trabalhos sobre a equação de Schrodinger (1926) e a determinação da função de onda quântica que caracteriza um determinado sistema, tornando-se uma importante ferramenta para a caracterização das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos [2], possibilitando um grande desenvolvimento na área da ciência dos materiais. De acordo com Schrodinger, em decorrência do caráter dual da matéria (onda-partícula), mesmo que uma partícula se mova em uma trajetória definida ela estará distribuída em todo o espaço como uma onda, assim, uma onda na mecânica quântica equivaleria ao conceito de trajetória na mecânica clássica e seria representada por uma função de onda, ψ . [3]

Em geral, as funções de onda são definidas por variáveis contínuas e descontínuas e há uma função de onda para todo o sistema e não para uma determinada partícula. Como exemplo didático, a propagação de uma onda progressiva pode ser representada graficamente como mostrada na Figura 1:

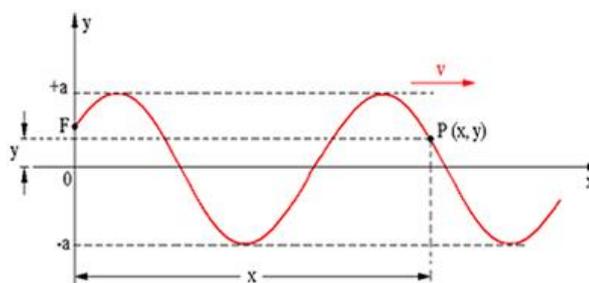


FIGURA 1. Gráfico da propagação de uma onda (Mundo Escola)

Assim, valendo-se do gráfico anterior a equação de onda pode ser escrita da seguinte forma:

$$\psi = A \sin\left(2\pi\frac{x}{\lambda} + \varphi\right) \quad (1)$$

onde; A é a amplitude da onda, x é a distância percorrida pela onda em um dado intervalo de tempo, λ é o comprimento de onda e φ é a fase da onda.

Tal função, quando há um potencial externo sendo aplicado, pode ser escrita para um sistema de N elétrons como sendo:

$$\psi = (x_1; x_2; \dots; x_n, t). \quad (2)$$

A função de onda possui inúmeras interpretações físicas. A comumente usada é que ela é uma função de coordenadas da posição com dependência em relação ao tempo, assim, para cada posição do elétron, em um dado momento, haverá uma função que define todo o sistema. Observadas essas afirmações e considerando que a resolução da equação de Schroedinger independente do tempo permite determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons, teremos:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

O hamiltoniano \hat{H} do sistema representa as energias atuantes, e apresenta a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (4)$$

Onde: \hat{T}_n é a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{ne} é a energia de atração núcleo-elétron, \hat{V}_{ee} é a energia de repulsão elétron-elétron, \hat{V}_{nn} é a energia de repulsão núcleo-núcleo.

A solução exata da equação (3) requer uma complexidade extremamente elevada, o que acarreta em um custo computacional muito alto para a realização desse tipo de cálculo. O desenvolvimento da capacidade computacional, juntamente com as propostas de vários métodos de aproximação, tornou possível a investigação teórica de várias propriedades dos materiais, apresentando bons resultados, quando comparados aos resultados encontrados na literatura.

A aproximação de Born-Oppenheimer é um exemplo disso, considerando que a massa do núcleo é muito superior a massa dos elétrons, e sendo a velocidade dos elétrons superior em muitas vezes a do núcleo, o hamiltoniano descrito na equação (4) pode ser escrito como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (5)$$

uma vez que $\hat{T}_n = 0$, e $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$. Os elétrons são responsáveis pela energia cinética do sistema e estão submetidos a um potencial devido a interação elétron-elétron e um potencial externo devido aos núcleos. Assim, para se calcular as propriedades do sistema, faz-se necessário estimar o valor de cada parcela da equação (5). A energia cinética e a energia potencial de relação entre os elétrons são facilmente calculadas, mas os esforços são dirigidos para determinar o valor do potencial externo.

2.2. Teoria do Funcional da Densidade

Para contornar esses problemas e tornar o cálculo dessas propriedades possível foi desenvolvida por Hohenberg & Kohn (1964) a Teoria do Funcional da Densidade – DFT, que trata o problema não mais como uma função de onda, mas sim como uma densidade eletrônica, possibilitando a resolução para os problemas dos sistemas de múltiplos elétrons,

A idealização da DFT corresponde a uma simplificação, onde tem-se a troca da função de onda Ψ , como grandeza fundamental do sistema, pela densidade eletrônica. Diante disso, como estabelecido por Hohenberg e W. Kohn, a energia do sistema de N elétrons pode ser escrita como um funcional dessa densidade eletrônica. Essa densidade é interpretada como sendo a probabilidade de encontrar um elétron cujo estado físico, em um certo instante, é descrito pela função de onda $\Psi(\vec{r})$ [4].

2.2.1. A Percepção de Funcional

Função pode ser definida como uma associação de um domínio a um contradomínio. Logo, um funcional consiste em nada mais nada menos que uma regra no qual se faz uma associação de uma função com um número real [1]. Um exemplo clássico que nos ajuda a compreender melhor esse conceito seria um funcional que representa a área abaixo de uma determinada curva $f(\mathbf{x})$ da seguinte forma:

$$A[f(x)] = \int_b^a f(x) dx \quad (6)$$

2.2.2. Teoremas da DFT

Hohenberg & Kohn demonstraram que a densidade eletrônica no estado fundamental possui todas as informações que pode ser extraída da função de onda de um sistema de muitos elétrons [2], utilizando um funcional para a determinação dessa densidade. A densidade está relacionada com a carga do elétron, assim quanto maior for a carga, mais fácil suas propriedades serão determinadas, essa densidade é escrita como:

$$\rho(r) = |\Psi(r)|^2, \quad (7)$$

sendo $\rho(r)$ a densidade eletrônica e $\Psi(r)$ a função de onda.

Os cálculos das características dos materiais são facilitados, pois a função de onda necessita de $3N_e$ variáveis para a sua descrição, já a densidade eletrônica é uma função real que pode ser definida por apenas 3 variáveis sendo essas mais fáceis de serem calculadas.

A DFT é definida segundo dois teoremas principais que, em suma, revelam que dispondo da densidade eletrônica no estado fundamental do sistema é possível se chegar a um valor muito próximo da energia nesse estado.

2.2.2.1. Teorema I

Para um sistema de N variáveis a interação entre os elétrons, repulsão coulombiana, é semelhante para todos os átomos [4]. Assim, o que causará a diferença na equação do hamiltoniano de cada átomo será o potencial externo $w(r)$, potencial atrativo do núcleo com o elétron, associado a cada sistema e que será responsável pela sua caracterização.

Assim, para cada caso, $w(r)$ determinará um único hamiltoniano. Por fim, o Teorema I define que cada potencial externo associado a um átomo corresponderá univocamente a uma única densidade eletrônica [4], o inverso também é válido, assim:

$$A:w(r) \rightarrow \rho(r), \quad (8)$$

ou:

$$A^{-1}:\rho(r) \rightarrow w(r). \quad (9)$$

Logo, com a determinação da densidade eletrônica, é possível determinar o valor para o potencial externo, sendo esse um funcional da densidade. Com a determinação do potencial externo é possível determinar o hamiltoniano ao qual esse potencial este associado, logo esse também é um funcional da densidade. Por fim, com a determinação do hamiltoniano é possível obter a função de onda que descreve qualquer grandeza do hamiltoniano, assim as propriedades de cada material. O seguinte esquema pode ser seguido:

$$\rho(r) \rightarrow w(r) \rightarrow \hat{H}\Psi \rightarrow \Psi(r). \quad (10)$$

2.2.2.2. Teorema II

Para ter resultados teóricos mais próximos dos experimentais é necessário determinar o estado fundamental, estado de menor energia do sistema. Assim, como uma forma de se chegar ao estado fundamental, o Teorema II define que a energia do estado fundamental é definida pelo valor mínimo do potencial externo, pois este vai gerar um hamiltoniano com os menores valores esperados quando calculado com relação a uma função de onda no estado fundamental [4].

Para a determinação da energia do estado fundamental é usado um funcional universal $E\rho(r)$ em relação à densidade eletrônica. Para isso, o princípio variacional é utilizado como ferramenta para se chegar ao funcional capaz de minimizar essa energia, e a melhor função que minimiza esse funcional será a própria densidade de probabilidade.

Portanto, o Teorema II garante que a energia será mínima quando a densidade usada for aquela associada ao estado fundamental, e para se chegar a função que minimiza o funcional há a necessidade de um “chute” inicial que será variado até que seja capaz de atingir a energia no seu estado mínimo.

2.2.3. Equações de Kohn-Sham

Inicialmente foram propostos modelos para a aproximação do funcional $E(\rho)$. Uma das primeiras foi a aproximação de Thomas-Fermi [3], definindo um modelo de gás homogêneo sem repulsão colombiana, considerando que não havia interação entre os elétrons, e a densidade constante para qualquer ponto. Porém, essa aproximação acabava por gerar erros, pois não previa a camada do átomo onde o elétron se encontrava e a densidade de carga para um elétron seria infinita, entre outras. Assim, tal aproximação mesmo sendo facilmente implementada acabava por gerar muitos inconvenientes.

Para contornar esses problemas W.Kohn e L.Sham estipularam a seguinte equação:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d^3r d^3r' + T_o[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

onde $T_o[\rho]$ representa o funcional da energia cinética e $E_{xc}[\rho]$ o funcional da energia de troca e correlação.

Para se chegar ao resultado do potencial de troca e correlação a equação de Schroedinger é reescrita para um sistema fictício de partículas não interagentes, mas que possuem a mesma densidade eletrônica contida no sistema real que possui elétrons interagentes. Em seguida foi estipulado um potencial efetivo que leva em conta a repulsão entre os elétrons e a blindagem que esses elétrons fazem com o núcleo atômico.

Com isso, o sistema de partículas não interagentes, irá obedecer a equação de Kohn e Sham muito semelhante a equação de Schroedinger para um sistema de um único corpo. Logo os termos que envolvem N corpos estariam agregados a um potencial de troca e correlação, definido como:

$$w_{\text{efe}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

sendo $V_H(\mathbf{r})$ a energia potencial, $w(\mathbf{r})$ o potencial externo e $v_{xc}(\mathbf{r})$ potencial de troca e correlação.

A vantagem dessa abordagem está no fato desse cálculo se assemelhar aos usados para os cálculos eletrônicos que visam obter uma função de onda de 3N variáveis. Já a desvantagem está na limitação a sistemas finitos, com no máximo algumas dezenas de interações [4].

Por fim, foram determinados métodos, por meio de aproximações, para a obtenção do termo do potencial de troca e correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$.

2.2.3.1. Aproximação Densidade Local (LDA)

A aproximação mais simples para v_{xc} , é baseada em um gás homogêneo de elétrons interagentes, mas somente com esses elétrons o sistema se torna instável, então são adicionadas cargas positivas inertes, que acabam por anular as cargas negativas, assim esse modelo há a presença da repulsão colombiana entre os elétrons que tem a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} . De forma mais compreensível, se admite que a densidade eletrônica varia lentamente no espaço onde o gás de elétrons é considerado uniforme em um pequeno elemento de volume $d^3\vec{r}$ [5]. O termo de troca e correlação é calculado segundo a equação:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d^3r. \quad (13)$$

Na prática, esse funcional tem a tendência de produzir comprimentos de ligação e volumes da célula unitária menores que os valores experimentais encontrados na literatura (SILVA, 2015) [6].

Porém, na natureza não existem materiais que sejam completamente homogêneos, todos apresentam algum tipo de falha. Assim, o método LDA gerava erros, pois não leva em consideração essas imperfeições, surgindo a necessidade de uma aproximação que satisfizesse esse problema.

2.2.3.2. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O método de aproximação GGA leva em consideração, além da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} , o vetor gradiente da densidade eletrônica naquele ponto, ou seja, o a aproximação GGA leva em consideração aspectos não locais. Sendo definida pela seguinte expressão:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (14)$$

Se tratando da prática, no geral o funcional GGA produz propriedades estruturais sempre maiores do que os dados experimentais aplicados no software [6].

Quando comparado ao método LDA, o GGA é capaz de descrever melhor os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas entre os metais, mas, em contrapartida, não oferece uma melhoria nas propriedades geométricas das moléculas.

Ambos os métodos de aproximação têm como objetivo obter resultados para as propriedades dos materiais cada vez mais próximos da realidade, para isso cada método vale-se de estratégias diferentes para resolução do potencial de troca e correlação.

2.3. Pseudopotencial

Um átomo pode ser visto como formado por duas partes: a primeira, formada pelo núcleo e os elétrons próximo a ele, devido a um forte potencial atrativo entre eles, esses elétrons têm pouco ou nenhuma participação nas ligações químicas, a segunda parte é formada pelos elétrons de valência que estão mais afastados do núcleo, sendo pouco influenciados pelo potencial atrativo do núcleo, possibilitando que esses tenham grande participação nas ligações químicas, determinado a maioria das propriedades sejam químicas ou físicas dos materiais.

Como uma estratégia para se reduzir o custo computacional, o potencial real é substituído por um pseudopotencial. Os elétrons próximos ao núcleo são eliminados e os elétrons na camada de valência são descritos como uma pseudofunção de onda [2]. O pseudopotencial de Troullier & Martins (1991) é um dos modelos mais usualmente empregados. É considerado como sendo um pseudopotencial suave, pois a energia total do sistema e suas propriedades físicas apresentam uma convergência rápida com o aumento das funções de base (Fagan, 2003) [2].

Um dos pseudopotenciais mais usados para o cálculo das propriedades eletrônicas dos materiais é o ultrasoft, introduzidos por Vanderbilt (1990), os pseudopotenciais ultrasoft permitem que os cálculos sejam realizados com a menor energia de corte possível para o conjunto de bases de ondas planas [7].

2.3.1. Bases de ondas planas

Base de ondas planas são ondas que possuem uma frequência constante e a mesma frente de onda e essa é plana infinita. Para melhorar o entendimento, a equação de onda plana harmônica que se propaga no sentido positivo do eixo horizontal x pode ser escrita da seguinte forma:

$$A(x,t) = A_0 \cos(kx - \omega t + \varphi). \quad (15)$$

onde $A(x,t)$ é a magnitude da perturbação, A_0 é a amplitude de onda, k é o número de onda representado por $2\pi/\lambda$, x é o deslocamento num dado intervalo de tempo, ω é a frequência angular, φ é o ângulo da fase de onda.

2.4. Propriedades Elásticas

Quando há a aplicação de uma tensão (força/área) em um sólido esse irá sofrer uma deformação, que nada mais é do que uma variação da posição do material no espaço na direção de aplicação da força. Se a tensão for menor que o limite de elasticidade do material, ou seja, dentro do regime elástico, definido no gráfico tensão x deformação (σ x ϵ) como exposto na figura 2, quando a tensão for cessada o sólido retornará a sua forma original.

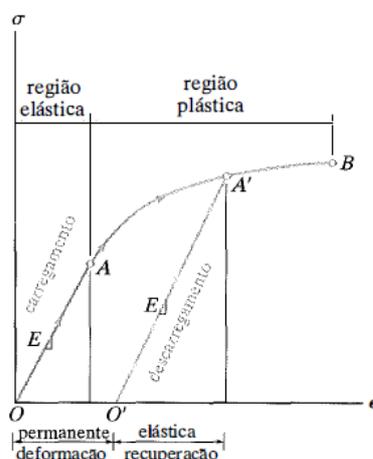


FIGURA 2. Gráfico tensão x deformação mostrando a região de regime elástico (R. C. Hibbler, ed.7[8])

A expressão da lei de Hooke generalizada que relaciona as tensões e deformações causadas em um material no limite elástico também é utilizada nos cálculos, onde o termo C_{ij} corresponde as constantes elásticas do sólido. A representação do tensor de tensões e da lei de Hooke simplificada é dada respectivamente da seguinte forma:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (16)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} C_{ij} \sigma_{ij} \quad (17)$$

As propriedades elásticas de um composto dependem da simetria do mesmo. Quanto mais simetrias o cristal apresentar, menor a quantidade de constantes elásticas que deverão ser determinadas. A aplicabilidade prática do conhecimento das constantes elásticas está em sabermos se o material se comporta de maneira estável ou não, quando submetido a ações externas. Para melhor entendimento dos parâmetros mecânicos se faz necessário os cálculos dos módulos de Young (E) e Bulk (B) que estão associados respectivamente, a rigidez e a compressibilidade do cristal.

3. METODOLOGIA

A metodologia aplicada para a obtenção dos resultados fez uso de simulações feitas no Laboratório de Simulações do Centro de Ciências Exatas e Naturais (CCEN) localizado no campus leste da UFERSA – Mossoró. As análises foram sustentadas por cálculos de primeiros princípios mediante o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o auxílio de um software para a realização dos cálculos. Os potenciais de troca e correlação foram calculados por intermédio dos funcionais de aproximação LDA e GGA.

O software utilizado foi o CASTEP que apresenta um código de modelagem de materiais completo, com base em uma descrição da mecânica quântica de primeiros princípios de elétrons e núcleos. Ele usa os métodos robustos de um conjunto de bases de ondas planas e pseudopotenciais [9]. A análise fez uso do pseudopotencial ultrasoft para substituição dos elétrons do caroço do sistema. Finalmente as energias de corte aplicadas para garantir uma boa convergência foram de 340 eV, 380 eV e 500 eV.

Os cálculos de DFT foram feitos utilizando os parâmetros de Cerpeley-Alder-Perdew-Zunger (CA-PZ)[10,11] para o funcional de troca e correlação LDA, e Perdew-Burker-Enzerhof (PBE) [11], para o funcional GGA. Uma amostragem Monkhorst-Pack 2x4x1 foi empregada para calcular as integrais na rede recíproca, considerado mais que suficiente para garantir a convergência da estrutura.

Primeiramente foi realizado o esboço da geometria do cristal Al_2TiO_5 de sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial Cmc₂m, os parâmetros de rede utilizados foram $a = 9,360 \text{ \AA}$, $b = 3,560 \text{ \AA}$, e $c = 9,680 \text{ \AA}$ [4] e com os seguintes ângulos fornecidos pelo CASTEP $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 138,352^\circ$, as posições atômicas usadas, segundo os trabalhos experimentais de Morosin e Lynch, foram: para o Al ($x = 0,135$; $y = 0$; $z = 0,560$), Ti ($x = 0,186$; $y = 0$; $z = 0,250$), O1 ($x = 0,756$; $y = 0$; $z = 0,250$), O2 ($x = 0,042$; $y = 0$; $z = 0,118$), O3 ($x = 0,314$; $y = 0$; $z = 0,072$) [13]. No entanto, estudos já realizados sobre a estrutura cristalina do Al_2TiO_5 mostram que não há um consenso sobre tais parâmetros, isso devido principalmente a ocupação dos sítios metálicos do cristal [14].

Em seguida deu-se início a otimização da estrutura do composto onde os recursos computacionais remodelam as posições dos átomos como uma forma de descobrir a configuração de mais baixa energia, ou seja, o estado fundamental. Para a otimização da geometria, foram utilizados os seguintes parâmetros de convergência ao longo das sucessivas etapas de autoconsistência: variação na energia total menor do que $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, força máxima por átomo abaixo de 0.03 eV/\AA , pressão menor que 0.05 GPa e deslocamento atômico máximo abaixo de $0,001 \text{ \AA}$. O minimizador Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno foi aplicado para a otimização da célula unitária [14].

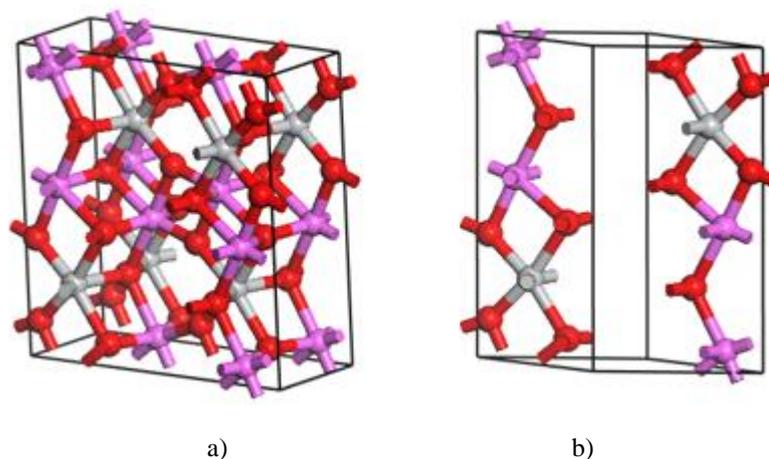


FIGURA 3. a) Célula Convencional e b) Célula Primitiva (Autoria Própria)

Subsequentemente, foram realizados os cálculos das constantes elásticas que, para o cristal de classe ortorrômbico e mmm, apresentam os seguintes coeficientes matriciais: C_{11} ; C_{22} ; C_{33} ; C_{44} ; C_{55} ; C_{66} ; C_{12} ; C_{13} ; C_{23} . Foi utilizado o pseudopotencial ultrasoft, nas aproximações LDA e GGA, com energia de corte de 340 eV, 380 eV e 500 eV.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos neste trabalho para os parâmetros de rede do Al_2TiO_5 , bem como os respectivos valores experimentais [12]. No que diz respeito a esses resultados, as constantes de rede encontradas com os dois métodos de cálculo nos dão resultados semelhantes.

TABELA 1. Parâmetros de rede a, b e c (todos em Å) e volume V (em Å³) da célula unitária do Al_2TiO_5 .

	a	$\Delta a(\%)$	b	$\Delta b(\%)$	c	$\Delta c(\%)$	V	$\Delta V(\%)$
Experimental	9,360	--	3,560	--	9,680	--	322,553	--
340eV								
LDA	9,245	-1,232	3,549	-0,322	9,575	-1,085	314,107	-2,619
GGA	9,472	1,195	3,611	1,437	9,827	1,514	336,112	4,203
380eV								
LDA	9,229	-1,397	3,545	-0,412	9,552	-1,321	312,553	-3,101
GGA	9,458	1,049	3,609	1,384	9,804	1,286	334,698	3,765
500eV								
LDA	9,221	-1,488	3,543	-0,476	9,546	-1,379	311,880	-3,310
GGA	9,451	0,973	3,608	1,347	9,794	1,178	333,967	3,538

Os nossos resultados com a aproximação LDA apresentaram uma maior diferença para o parâmetro a, de 1,488% menor que o valor experimental, utilizando a energia de corte de 500 eV. O resultado com LDA que mais se aproximou do experimental foi para o parâmetro b, de 0,322% menor que o valor experimental, utilizando a energia de corte de 340eV. A aproximação GGA forneceu resultados com maior divergência dos dados experimentais de 1,2% para o parâmetro a, 1,44% para o b, e 1,5% para o parâmetro c. Tais constatações reforçam o comportamento já conhecido para os resultados com esses funcionais, onde o LDA tem a característica de subestimar os valores estruturais e o GGA sempre apresenta valores superestimados. Ainda sobre os resultados estruturais, a energia de corte que apresentou melhor resultado, quando comparamos o volume da célula calculada e os dados experimentais foi 340 eV para LDA e 500 eV para o GGA.

Os resultados obtidos para as constantes elásticas (C_{ij}), módulo de *bulk* (B) e módulo de Young (E) são mostrados na Tabela 2. Devido a falta de estudos bem detalhados sobre a estrutura correta do Al_2TiO_5 , não há estudos preliminares sobre tais variáveis, impossibilitando a análise comparativa dos nossos resultados com valores experimentais ou teóricos já publicados na literatura.

TABELA 2. Constantes elásticas (todas em GPa) para o Al₂TiO₅.

	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃	B	E
340ev											
LDA	362,95	353,19	355,59	147,80	128,02	85,97	139,90	96,16	171,70	208,45	288,63
GGA	352,86	355,94	300,83	135,03	102,99	97,59	135,13	73,75	152,43	187,84	273,23
380ev											
LDA	352,36	373,09	338,31	146,84	122,88	74,29	147,38	97,72	166,01	206,58	278,18
GGA	321,25	332,16	273,35	134,56	94,68	70,11	132,50	80,87	152,81	179,40	240,70
500ev											
LDA	351,11	367,40	338,52	146,45	119,06	75,97	145,66	96,93	168,51	206,03	276,35
GGA	322,64	328,75	276,72	134,08	99,14	69,33	134,86	80,40	152,35	180,22	241,99

Os dados apresentados na Tabela 2 mostram que a condição para afirmarmos que o cristal de Al₂TiO₅ é mecanicamente estável foi satisfeita para os resultados com LDA e GGA, nas três energias [16]. A afirmativa para a estabilidade da estrutura foi feita baseada na relação:

$$\frac{1}{3}(C_{12}+2C_{13}) < B < \frac{1}{3}(C_{11}+2C_{33}), \quad (18)$$

O módulo de *bulk* apresentou valores em torno de 206 GPa com a aproximação LDA e 182 GPa com a aproximação GGA. Podemos observar ainda que, a medida que aumentamos a energia de corte, os valores para o módulo de *bulk* diminuíram.

O módulo de Young (E) foi obtido através da aproximação de Reuss-Voigt [17]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \quad (19)$$

onde B e G representam, respectivamente, módulos de *bulk* e shear:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \text{ e } G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (20)$$

Os valores de $B_{V,G}$ e $G_{V,G}$ são os módulos de *bulk* e *shear* estimados por Voigt e Reuss, obtidos diretamente das constantes elásticas fornecidas pelo programa.

Os resultados que apresentam valores para o módulo de Young mostram valores em torno de 281 GPa com a aproximação LDA e 252 GPa com a aproximação GGA.

5. CONCLUSÃO

Por meio dos cálculos dos primeiros princípios do Al₂TiO₅ foi possível estimar as propriedades do composto, bem como seu comportamento com cada funcional. Quando aplicado a aproximação LDA percebe-se que todos os valores das constantes de rede foram subestimados, enquanto os valores quando usada a aproximação GGA teve seus valores superestimados, o que condiz com os resultados obtidos na literatura. Os valores para o LDA não ultrapassam 1,5%, quando a energia de 500ev é aplicada, já os resultados para o GGA na energia de 340ev não ultrapassam 1,514%. Já a variação do volume não excede 4,2% quando aplicado a aproximação por gradiente generalizado.

Também foram estimadas as constantes elásticas do material que evidenciam a estabilidade mecânica do material, tal fato é alcançado por meio dos cálculos encontrados na literatura, possibilitando assim a utilização do material na indústria. Devida a falta de resultados experimentais para as constantes não foi possível comparar os valores dos coeficientes matriciais e o módulo de Bulk estimados pelo software com os que ocorrem na realidade.

Com o desenvolvimento da capacidade computacional e o desenvolvimento das teorias da física quântica, foi possível concluir que o Al₂TiO₅ é mecanicamente estável e aceitável para as aplicações na indústria, que os cálculos feitos pelo CASTEP apresentam uma boa aproximação quando comparados aos valores obtidos empiricamente, e que o estudo do Titanato de Alumínio pode ser altamente ampliado, principalmente no que diz respeito as propriedades térmicas, devido a sua grande aplicabilidade.

REFERÊNCIAS

- [1] MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogério. Teoria do Funcional de Densidade. Química Nova, Instituto de Química - Departamento de Físico-Química, 20 jul. 1994.
- [2] SILVA, Cleomar Pereira. Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da Teoria do Funcional da Densidade. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio, 2010.
- [3] CAMPOS, Alex Fabiano C.. **Função de Onda e equação de Shrodinger**. Brais: Imagem, 2013. P&B..
- [4] PEDROZA, A.C. Teoria do Funcional da Densidade Uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. Physicae Organum, Universidade de Brasília, 2016.
- [5] ARAÚJO, Roniel de Lima. Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal l-treonina: Simulações computacionais no formalismo DFT. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Física Teórica e Experimental, 2017.
- [6] SILVA, Agmael Medonça. PROPRIEDADES ESTRUTURAS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS DE CRISTAIS DO ÁCIDO ASPÁRTICO (ASP): SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO FORMALISMO DFT. 2015. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, 2015.
- [7] JJ , Thomson Ave. Theory of Condensed Matter. Cambridge, 2019. Disponível em: <https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/thcastepultrapseudo.htm>. Acesso em: 15 fev. 2019.
- [8] HIBBLER, Russell Charles. Resistência dos Materiais. São Paulo: Pearson prentice hall, 2009.
- [9] CASTEP. [S. l.], 22 mar. 2018. Disponível em: <http://www.castep.org/CASTEP/CASTEP>. Acesso em: 18 fev. 2019.
- [10] CERPELEY, D. M.; Alder, B. J.; Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letter, 45, 566, (1980).
- [11] PERDEW, J. P.; Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electrons system, Physical Review B: Condensed Matter, 23, 5048-5079, (1981).
- [12] PERDEW, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters, 77, 3865, (1996).
- [13] HAMELIN, M.; Structure du composé $TiO_2.Al_2O_3$: Comparaison avec la pseudo-brookite, Bulletin de la Societe Chimique de France, 1559, 1958.
- [14] R. D., Skala; D., Li; I. M., Low. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. Journal of the European Ceramic Society , perth, 14 jul. 2008.
- [15] PFROMMER, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L., Relaxation of crystal with the quasi-Newton method, Journal of Computational Physics, 131, 233-240, (1997).
- [16] LONG, Jianping; YANG, Lijun; WEI, Xuesong. Lattice, elastic properties and Debye temperatures of $ATiO_3$ (A = Ba, Ca,Pb,Sr) from first-principles. Journal of Alloys and Compounds, College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, China, 2013.
- [17] HILL, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Proceedings of the Physical Society, University of Bristol, 1952.